

DERWENT-ACC-NO: 1995-348487

DERWENT-WEEK: 199545

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Bonding fluorocarbon! resin - by
corona discharge treating surface and using adhesive
consisting of polyester resin epoxy-modified at
terminal, and polyisocyanate

PATENT-ASSIGNEE: ASAHI GLASS CO LTD[ASAG]

PRIORITY-DATA: 1994JP-0028248 (February 25, 1994)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PAGES	PUB-DATE	MAIN-IPC
JP 07238270 A		September 12, 1995	N/A
004	C09J 175/04		

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
JP 07238270A	N/A	
1994JP-0028248	February 25, 1994	

INT-CL (IPC): C08J005/12, C09J005/02 , C09J163/00 ,
C09J167/02 ,
C09J175/04

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 07238270A

BASIC-ABSTRACT:

A fluororesin which is corona discharge treated on the surface is bonded by use of an adhesive consisting of polyester resin epoxy-modified at the terminal and a polyisocyanate.

The fluoro-resin includes polytetrafluoroethylene resin, tetrafluoroethylene-perfluoroalkoxyethylene copolymer resin, tetrafluoroethylene-hexafluoroethylene copolymer resin, polyvinyl fluoride resin, polyvinylidene fluoride resin, tetrafluoroethylene-ethylene copolymer resin, etc.

The polyester resin is obtained by dehydration condensation of dibasic acid with polyol and preferred is one consisting of a mixture of suberic, isophthalic and terephthalic acids and ethylene glycol. It should preferred have an acid number of 5 or lower and a number average molecular weight of about 20000 to 60000.

Preferred epoxy resin for modification is a bisphenol A type with an epoxy equivalent of about 500 to 1000. Preferred polyisocyanate is a tolylene diisocyanate-trimethylolpropane adduct. The material to which fluoro-resin is to be bonded includes plastic, metal, ceramic, etc.

The plastic includes non-fluorine-containing plastic such as vinyl chloride resin, polyester resin, polypropylene and acrylic resin and fluoro-resin.

ADVANTAGE - Fluoro-resin is strongly bonded to metal, plastic, ceramic, etc.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: BOND POLYFLUOROCARBON RESIN CORONA DISCHARGE TREAT SURFACE

ADHESIVE CONSIST POLYESTER RESIN EPOXY MODIFIED
TERMINAL POLYISOCYANATE

DERWENT-CLASS: A14 A28 A35 G03

CPI-CODES: A04-E10; A08-D04A; A10-E07; A10-E10; A11-C01D;
A11-C04E; A12-A05C;

A12-A05E; G03-B02E2; G03-B02E3;

ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

Polymer Index [1.1]

017 ; R00975 G0022 D01 D12 D10 D51 D53 D59 D69 D82 F*
7A ; R00339
G0544 G0022 D01 D12 D10 D51 D53 D58 D69 D82 F* 7A ;
R00363 G0555
G0022 D01 D12 D10 D51 D53 D58 D69 D82 F* 7A ; P0500 F*
7A ; H0000
; P0511

Polymer Index [1.2]

017 ; G0759 G0022 D01 D11 D10 D12 D51 D53 D59 D69 F34
F* 7A ; R00975
G0022 D01 D12 D10 D51 D53 D59 D69 D82 F* 7A ; H0022
H0011

Polymer Index [1.3]

017 ; R00976 G0022 D01 D12 D10 D51 D53 D59 D69 D83 F*
7A ; R00975
G0022 D01 D12 D10 D51 D53 D59 D69 D82 F* 7A ; H0022
H0011 ; P0544

Polymer Index [1.4]

017 ; R00326 G0044 G0033 G0022 D01 D02 D12 D10 D51 D53
D58 D82 ;
R00975 G0022 D01 D12 D10 D51 D53 D59 D69 D82 F* 7A ;
H0022 H0011
; P1150 ; P0533

Polymer Index [1.5]

017 ; ND07 ; N9999 N7227 N7023 ; B9999 B5492 B5403
B5276 ; K9427
; N9999 N5721*R ; K9552 K9483 ; K9574 K9483 ; K9494
K9483 ; B9999
B5301 B5298 B5276

Polymer Index [2.1]

017 ; R00338 G0544 G0022 D01 D12 D10 D51 D53 D58 D69
D82 C1 7A ;
H0000 ; H0011*R ; P1796 P1809

Polymer Index [2.2]

017 ; P0839*R F41 D01 D63

Polymer Index [2.3]

017 ; R00964 G0044 G0033 G0022 D01 D02 D12 D10 D51 D53
D58 D83 ;
H0000 ; P1150 ; P1343

Polymer Index [2.4]

017 ; P0088*R

Polymer Index [2.5]

017 ; P0500 F* 7A

Polymer Index [2.6]
 017 ; N9999 N5721*R ; K9574 K9483 ; B9999 B5301 B5298
 B5276

Polymer Index [3.1]
 017 ; G1343*R G1310 D01 D60 F37 F35 E00 ; G1025*R G0997
 D01 F28
 F26 G1070*R F29 ; H0022 H0011 ; H0226 ; P0839*R F41 D01
 D63 ; M9999
 M2153*R ; M9999 M2175 ; M9999 M2186

Polymer Index [3.2]
 017 ; R01302 G1343 G1310 D01 D11 D10 D50 D60 D88 F37
 F35 E00 E15
 ; R01023 G1343 G1310 D01 D19 D18 D31 D50 D60 D88 F37
 F35 E00 E20
 ; R00702 G1343 G1310 D01 D19 D18 D31 D50 D60 D88 F37
 F35 E00 E21
 ; R00822 G1025 G0997 D01 D11 D10 D50 D82 F28 F26 ;
 H0033 H0011 ;
 H0226 ; P0839*R F41 D01 D63 ; H0293 ; M9999 M2153*R ;
 M9999 M2175
 ; M9999 M2186 ; P0908

Polymer Index [3.3]
 017 ; Q9999 Q6644*R ; B9999 B5301 B5298 B5276 ; B9999
 B5094 B4977
 B4740 ; B9999 B4751 B4740

Polymer Index [3.4]
 017 ; D01 D11 D10 D19 D18 D50 F73 ; A999 A157*R

Polymer Index [4.1]
 017 ; G1570*R G1558 D01 D11 D10 D23 D22 D31 D42 D50 D69
 D83 F47
 7A ; R00470 G1161 G1150 G1149 G1092 D01 D11 D10 D19 D18
 D32 D50
 D93 F32 F30 ; H0022 H0011 ; P0464*R D01 D22 D42 F47 ;
 M9999 M2153*R
 ; M9999 M2186 ; H0226 ; P0475

Polymer Index [4.2]
 017 ; Q9999 Q6644*R ; B9999 B5301 B5298 B5276

Polymer Index [4.3]
 017 ; D01 D11 D10 D19 D18 D50 F73 ; A999 A157*R

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1995-153040

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-238270

(43)公開日 平成7年(1995)9月12日

(51)IntCl ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 J 175/04	J F B			
C 0 8 J 5/12	C E W	9267-4F		
C 0 9 J 5/02	J G N			
163/00	J F M			
167/02	J F U			

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 4 頁)

(21)出願番号	特願平6-28248	(71)出願人	000000044 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
(22)出願日	平成6年(1994)2月25日	(72)発明者	有賀 広志 神奈川県川崎市幸区塚越3丁目474番地2 旭硝子株式会社玉川分室内
		(74)代理人	弁理士 泉名 謙治

(54)【発明の名称】 フッ素樹脂の接着方法

(57)【要約】

【構成】末端をエポキシ変性したポリエステル樹脂とポリイソシアネートからなる接着剤を用いる、表面がコロナ放電処理されたフッ素樹脂の接着方法。

【効果】金属またはプラスチック等との接着に強力な接着強度を与える。

【特許請求の範囲】

【請求項1】表面がコロナ放電処理されたフッ素樹脂の接着に、末端をエポキシ変性したポリエステル樹脂とポリイソシアネートからなる接着剤を用いることを特徴とするフッ素樹脂の接着方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、フッ素樹脂の接着方法に関する。

【0002】

【従来の技術】フッ素樹脂は、その耐薬品性、耐汚染性が優れていることから、フッ素樹脂フィルムを、金属、プラスチック等の基材とラミネートした成形物は、床材、コピーボード、壁紙、屋根材、ガスコンロ天板、ガスレンジフード等の広い分野に用いられている。フッ素樹脂フィルムを各種基材に接着する方法として、フッ素樹脂の表面エネルギーが低いことから接着剤を濡れ易くするため、フッ素樹脂表面に物理的、化学的改質を加えた表面処理が必要である。

【0003】これらの表面処理法としては、コロナ放電処理、火炎処理、ナトリウムエッチング処理、スパッタエッチング処理、アルゴンプラズマ処理、酸素プラズマ処理が例示される。これらの処理法のうち、コロナ放電処理はスパッタエッチング処理、プラズマ処理と比較して処理時間が短く安価であり、またナトリウムエッチング処理、火炎処理と比較して危険を伴わない安全な処理法である。

【0004】しかし、ナトリウムエッチング処理ではエポキシ系、ウレタン系、ポリエステル系、シリコン系等の広い範囲の接着剤が使用できるのに対し、コロナ放電処理では各種接着剤との密着性は充分でなく、特に樹脂中のフッ素含有量の多い樹脂、例えば、ポリテトラフルオロエチレン樹脂（以下、PTFEとする）、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルコキシエチレン系共重合樹脂（以下、PFAとする）、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン系共重合樹脂（以下、FEPとする）に対しては、実用上要求される接着強度が1000g/cmを超える接着剤は開発されていなかった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、表面をコロナ放電処理されたフッ素樹脂フィルムと種々の基材との接着に強力な接着強度を与える接着方法を提供するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は前述の問題を解決するためになされたものである。ポリエチレン、ポリプロピレンに代表されるフッ素を含まないプラスチックに対する印刷性向上及びフッ素樹脂とこれらプラスチックとのラミネート物の密着性を向上させる方法として、

コロナ放電処理は最も安価な樹脂表面改質法として用いられている。

【0007】しかし、フッ素樹脂にコロナ放電処理を行ったときの表面変化は、フッ素を含まないプラスチックの表面とかなり異なっている。ESCA分析により表面を追跡した結果、酸素が増加してフッ素が減少していることから、確かにフッ素の原子が減少すると同時に、酸素をその構成成分としている極性基が導入されていることが判明した。しかし、依然としてフッ素原子は存在しており、例えば、PFAの場合、その酸素をその構成成分としている極性基は、化学的にも熱的にも非常に不安定なペルオキシラジカル（ $-CF_2-CF_2-OO\cdot$ ）であることが判明した。そして、このフッ素を含むラジカルに対して極めて密着性の良い接着剤を追求した結果、本発明を得るに至った。

【0008】すなわち、極めて安価で安全な、表面がコロナ放電処理されたフッ素樹脂を、末端をエポキシ変性したポリエステル樹脂とポリイソシアネートからなる接着剤を用いることにより、極めて短時間に非常に強い密着力を付与し得るフッ素樹脂の接着方法を見出した。

【0009】本発明に用いられるフッ素樹脂は、上記のPTFE、PFA、FEPに限定されず、ポリフッ化ビニル（以下、PVFとする）、ポリフッ化ビニリデン（以下、PVdFとする）、テトラフルオロエチレン-エチレン系共重合樹脂（以下、ETFEとする）等のフッ素原子を含むすべての樹脂が例示される。

【0010】コロナ放電処理されたフッ素樹脂と接着させる基材には、プラスチック、金属、セラミック等が挙げられる。プラスチックとしては、塩化ビニル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリプロピレン、アクリル系樹脂等に代表されるフッ素原子を含まないプラスチックに限定されず、フッ素樹脂同士も接着できる。

【0011】コロナ放電によるフッ素樹脂表面と接着剤の濡れ性は、JIS-K-6768に準拠して濡れ指数により評価する。例えば、和光純薬製の濡れ指数試薬が用いられる。濡れ指数試薬で、32ダイン以上に濡れ性が高められたフッ素樹脂の表面は、接着剤の濡れ性が良く、均一に塗布することができる。

【0012】本発明における接着剤は、酢酸エチル、メチルエチルケトン、トルエン等に溶解させ使用するが、これらの溶剤は32ダイン程度の濡れ性があれば、フッ素樹脂表面に接着剤溶液を均一に塗布することが可能であり、しかも硬化後の密着性が優れている。

【0013】本発明に用いられるポリエステル樹脂は、二塩基酸とジオール類との脱水縮合反応により得られるものである。二塩基酸としては、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、コハク酸、スベリン酸等の脂肪族二塩基酸、イソフタル酸、テレフタル酸、オルソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族二塩基酸が例示され、ジオール類としては、エチレングリコール、ジエ

チレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール等が例示される。これらのうち、スベリン酸、イソフタル酸、テレフタル酸の混合物とエチレングリコールからなるポリエステル樹脂が好ましく使用できる。

【0014】該ポリエステル樹脂は例えば約240℃の脱水縮合反応によって合成され得る。脱水縮合反応に関与しないフリーな末端水酸基もポリエステル樹脂内に残っているものの、後にエポキシ変性させるために全体としてカルボン酸過剰になっている。しかし、分子量を高めるために酸価は5以下にするのが好ましい。また、数平均分子量としては、20000から60000程度が好ましい。

【0015】次に、該ポリエステル樹脂の合成反応後に、所定量のビスフェノールAタイプ等のエポキシ樹脂を加え、ポリエステル樹脂の末端エポキシ変性反応を例えば約180℃で行い得る。このエポキシ変性は、接着性、耐沸騰水性、耐薬品性向上に極めて効果がある。エポキシ変性は特に限定されないが、先に合成したポリエステル樹脂の末端カルボキシル基をエポキシ基に変性するに必要な量のエポキシ樹脂を添加して変性するか、あるいは、エポキシ変性するに必要な量以上に添加して、変性に関与しないフリーなエポキシ樹脂と末端エポキシ変性したポリエステル樹脂との混合物とするエポキシ変性が好ましい。エポキシ樹脂を過剰に添加するか否かは、上記のフッ素樹脂と接着する基材種により異なる。

【0016】エポキシ変性に用いられるエポキシ樹脂として、前記のビスフェノール骨格をもつビスフェノールA型樹脂、水素化ビスフェノールA型樹脂、ビスフェノール骨格をフレキシブルなメチレン鎖に変えたジオール型樹脂、エーテル鎖に変えたグリコール型樹脂等が例示される。これらエポキシ樹脂の骨格構造を変化させることにより、硬化した接着剤のガラス転移点を任意に変えることが可能である。これらのうち、エポキシ当量500から1000程度のビスフェノールA型のエポキシ樹脂が最も有効である。

【0017】末端エポキシ変性したポリエステル樹脂の製造方法は以下に述べる実施例に特に限定されない。硬化剤としては、1分子あたり2個以上のイソシアネート基を含むポリイソシアネートが用いられる。トリレンジイソシアネート、4,4-ジフェニルメタンジイソシアネート等の芳香族系ポリイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等の脂肪族系のポリイソシアネート、また、前記ポリイソシアネートとトリメチロールプロパンとのアダクト体、ビューレット体、イソシアヌレート体等が例示される。これらのうち、トリレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンとのアダクト体が好ましく使用できる。

【0018】前記硬化剤は、末端エポキシ変性したポリ

エステル樹脂に残存する水酸基とイソシアネート基の反応によりウレタン結合を形成し硬化する他、エポキシ変性部の硬化及び過剰なエポキシ樹脂の硬化に関与する。

【0019】接着剤の塗布量としての厚さは、乾燥後の塗布厚みで3μm以上が好適に採用される。500μm以下程度のフッ素樹脂フィルムをラミネートする場合は、接着剤の厚さが5~10μmが適当である。また、500μm以上の厚手のフィルムを接着する場合は、20μm程度の厚さが適当である。接着させる方法は特に限定されないが、接着剤塗布後に溶剤を蒸発させてからラミネートするいわゆるドライラミネート法が適している。ラミネートの際、溶剤乾燥温度以上の温度に保持されたニップロールを通過させることにより更に密着力は増大する。また、これらの接着剤に、顔料、レベリング剤、消泡剤、紫外線吸収剤などの添加物を加えることも可能である。

【0020】

【実施例】

【実施例1】二塩基酸としてテレフタル酸50モル%、イソフタル酸30モル%、スベリン酸20モル%の混合物を、ジオールとしてエチレングリコールを用い、240℃で10時間反応させることにより、数平均分子量30000、酸価が3のポリエステル樹脂を得た。生成したポリエステル樹脂100gに、末端エポキシ変性に必要な量であるエポキシ当量700のビスフェノールA型エポキシ樹脂を4g加え、180℃で3時間反応させることにより末端のカルボキシル基をすべてエポキシ変性したポリエステル樹脂を得た。この樹脂をメチルエチルケトンに溶解させ、固形分50%の接着剤の主剤を作成した。次に酢酸エチルに溶解させた固形分75%のトリレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンとのアダクト体（商品名コロネートL：日本ポリウレタン工業製）を硬化剤として使用し、主剤100部に対し10部加え接着剤とした。

【0021】厚さ50μmのPFAフィルム（商品名アフレックスPFA：旭硝子製）の片面をコロナ放電処理した。和光純薬製の濡れ指数試薬で濡れ指数を測定したところ35ダインを示した。この表面に前記の接着剤を10μmアプリータで塗布し、100℃で乾燥させて5μmの接着層を得た。次に、前記フィルムと厚さ200μmの軟質塩化ビニル樹脂フィルムを110℃に保持された熱ロールを通過させることによりラミネートした。1日室温で放置した後、引張り速度20mm/分でT字ピーリング試験を行ったところ、1200g/cmの接着強度を示した。

【0022】【実施例2】厚さ50μmのETFEフィルム（商品名アフレックス：旭硝子製）の片面をコロナ放電処理した。和光純薬製の濡れ指数試薬で濡れ指数を測定したところ40ダインを示した。この表面に実施例1の処方により作成した接着剤を10μmアプリータ

で塗布し、100℃で乾燥させて5μmの接着層を得た。次に、前記フィルムと厚さ200μmの軟質塩化ビニル樹脂フィルムを110℃に保持された熱ロールを通過させることによりラミネートした。1日室温で放置した後のT字ピーリング試験による接着強度は2100g/cmであった。

【0023】[実施例3] 実施例1で得られたポリエステル樹脂100gに、末端エポキシ変性に必要な量以上エポキシ当量700のビスフェノールA型エポキシ樹脂を40g加え、180℃で3時間反応させることにより末端のカルボキシル基を全てエポキシ変性したポリエステル樹脂とフリーなエポキシ樹脂の混合物を得た。この樹脂をメチルエチルケトンに溶解させ、固形分50%の接着剤の主剤を作成した。実施例1と同じ硬化剤を使用し、主剤100部に対し10部加え接着剤とした。

【0024】次に、アセトン脱脂した0.5mm厚みのステンレス(SUS430)の表面に前記の処方により作成した接着剤を10μmアプリータで塗布し、100℃で乾燥させて5μmの接着層を得た。その後110℃に保持された熱ロールを通過させることにより実施例1で用いたコロナ放電処理されたPFAフィルムとSUS430をラミネートした。1日室温で放置した後、引張り速度20mm/分で180度ピーリング試験を行ったところ、1400g/cmの接着強度を示した。

【0025】[比較例1] コロナ放電処理なしのPFAフィルム(濡れ指数22ダイン)を用いた他は、実施例1と同様にして200μmの軟質塩化ビニル樹脂フィルムとラミネートした。1日室温で放置した後、引張り速度20mm/分でT字ピーリング試験による接着強度は100g/cmであった。

【0026】[比較例2] 実施例1で得られたエポキシ変性前のポリエステル樹脂をメチルエチルケトンに溶解させ、固形分50%の接着剤の主剤を作成した。実施例1と同じ硬化剤を使用し、主剤100部に対し10部加え接着剤とした。次に厚さ50μmの片面をコロナ放電処理した表面に前記の処方により作成した接着剤を10μmアプリータで塗布し、100℃で乾燥させて5μmの接着層を得た。次に前記フィルムと200μmの軟質塩化ビニル樹脂フィルムを110℃に保持された熱ロールを通過させることによりラミネートした。1日室温で放置した後のT字ピーリング試験による接着強度は200g/cmであった。

【0027】

【発明の効果】 表面がコロナ放電処理されたフッ素樹脂の接着に、末端をエポキシ変性したポリエステル樹脂とポリイソシアネートからなる接着剤を用いることにより、実用上要求される1000g/cm以上の接着強度を得ることができる。